



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 6: Εντροπία

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η περιγραφή των ορισμών και των θεμελιωδών εννοιών και η ανάπτυξη των βασικών νόμων της Θερμοδυναμικής:
 - α) του δεύτερου νόμου, ο οποίος εισάγει την εντροπία



Περιεχόμενα ενότητας

- Βασική θερμοδυναμική εξίσωση σε αναπαράσταση εντροπίας
- Σχέση του «-1»
- Μεταβολή εντροπίας για το Σύστημα
- Εντροπία αντιστρεπτής μεταβολής
- Ανισότητα του Clausius
- Κριτήρια ισορροπίας
- Θερμική ισορροπία



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



6

Εντροπία

Βασική θερμοδυναμική εξίσωση σε αναπαράσταση εντροπίας - 1

1^{ος} Νόμος για κλειστό σύστημα: $dU = \delta q + \delta w$

$$\delta q = TdS \quad \delta w = -pdV$$

Για αντιστρεπτή δράση:

$$dU = TdS - pdV$$

πίεση συστήματος

Βασική θερμοδυναμική εξίσωση για κλειστό σύστημα

Ισχύει και για μη αντιστρεπτές μεταβολές, διότι οι μεταβολές των U , V , S έχουν συγκεκριμένες τιμές που εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τη τελική κατάσταση

Βασική θερμοδυναμική εξίσωση σε αναπαράσταση εντροπίας - 2

$$\delta q + \delta w = dU = TdS - pdV \quad \text{Για αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διεργασίες}$$

Θα αντιστοιχούμε το δq στο TdS και το δw στο $-pdV$
μόνο για αντιστρεπτές διεργασίες ($p = p_{εξ}$)

Σχέσεις μεταξύ μερικών παραγώγων - 1

Παράδειγμα 1: έστω ότι γνωρίζετε ή έχετε τρόπο να μετρήσετε την εξάρτηση της U από την T υπό σταθερό V και ζητάτε την αντίστοιχη εξάρτηση υπό σταθερή p .

Λύση: γνωρίζουμε την $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ Ζητάμε την $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1)$$

και παραγωγίζοντας ως προς T υπό σταθερό p

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

← μπορεί φυσικά να εφαρμοστεί και για άλλες μεταβλητές

Σχέσεις μεταξύ μερικών παραγώγων - 2

Από την (1) βλέπουμε ότι για σταθερή U :

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Άρα
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

Σχέση του «-1»

Κυκλική εμφάνιση
Μεταβλητών. Μπορεί
να γραφεί και για άλλες
μεταβλητές

π.χ.
←

Μεταβολή εντροπίας για το Σύστημα - 1

Για το σύστημα:

Έστω μια μεταβολή $A \rightarrow B$

Θα χρησιμοποιήσουμε το περιβάλλον για να επαναφέρουμε το σύστημα ($B \rightarrow A$) στην αρχική του κατάσταση **αντιστρεπτά**, δηλ. έτσι ώστε: $\Delta S_{ολ} = 0$

Η θερμοκρασία του συστήματος: $T = T_{\pi}$

- έστω dS η μεταβολή της εντροπίας για τη δράση $A \rightarrow B$.
Θεωρούμε τώρα μια αντιστρεπτή μεταβολή με την ίδια αρχική και τελική κατάσταση (A, B). Η μεταβολή της εντροπίας θα είναι η ίδια, θα διαφέρει όμως η θερμότητα, δq και $\delta q^{αντ}$

Μεταβολή εντροπίας για το Σύστημα - 2

- το σύστημα επανέρχεται **αντιστρεπτά**: $B \rightarrow A$. Η μεταβολή της εντροπίας του είναι $-dS$ και η θερμότητα $-\delta q^{\alpha\nu\tau}$. Τη θερμότητα αυτή το Σ πήρε από το περιβάλλον. Για το Π είναι:

$$\delta q_{\pi} = -(-\delta q^{\alpha\nu\tau}) \quad \text{και} \quad dS_{\pi} = \frac{\delta q^{\alpha\nu\tau}}{T_{\pi}}$$

Εντροπία αντιστεπτής μεταβολής

Επειδή όμως έχουμε επιλέξει αντιστρεπτή διαδρομή:

$$dS_{ολ} = 0 \Rightarrow -dS + \frac{dq^{\alpha\nu\tau}}{T_{\pi}} = 0$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dq^{\alpha\nu\tau}}{T} \quad \text{και}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q^{\alpha\nu\tau}}{T}$$

Η ΔS για διεργασία $i \rightarrow f$ μπορεί να προσδιοριστεί εάν είναι γνωστή η θερμότητα που ανταλλάσσεται σε αντιστρεπτή διαδρομή που συνδέει την ίδια αρχική και τελική κατάσταση

Για **αδιαβατική και αντιστρεπτή** διεργασία συστήματος: $\Delta S = 0$

Ανισότητα του Clausius

Εντροπία μη αντιστρεπτών μεταβολών:

Σ και Π σε θερμική ισορροπία

Σύμφωνα με το 2^ο Νόμο: $dS_{ολ} = dS + dS_{\pi} \geq 0 \Rightarrow dS \geq -dS_{\pi}$

(το '=' ισχύει για αντιστρεπτή δράση)

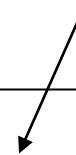
όμως
$$dS_{\pi} = \frac{-\delta q}{T}$$

Όπου δq είναι η θερμότητα που παίρνει το σύστημα, άρα

$$\delta q_{\pi} = -\delta q$$

Άρα

Για κάθε μεταβολή συστήματος:
$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$



Κριτήρια ισορροπίας - 1

Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης, και όταν δεν επιτελείται έργο πέραν του έργου (p, V) στο σύστημα (εάν δηλ. $w' = 0$), η μεταβολή στη G μπορεί να είναι μόνο αρνητική, και επομένως στην ισορροπία η G θα παίρνει την ελάχιστη τιμή της.

Άρα το κριτήριο μιας αυθόρμητης μεταβολής σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης είναι $(dG)_{p,V} < 0$, ενώ το κριτήριο ισορροπίας είναι η ελαχιστοποίηση της G , δηλ. $(dG)_{p,V} = 0$ και $(d^2G)_{p,V} > 0$.

Το κριτήριο ισορροπίας για ένα σύστημα με σταθερά τα S και V είναι η ελαχιστοποίηση της U , και για ένα σύστημα σταθερής S και p είναι η ελαχιστοποίηση της H .

Κριτήρια ισορροπίας - 2

Κριτήρια Αυθορμήτων Μεταβολών

$$(dS)_{U,V} > 0 \quad , \quad (dU)_{S,V} < 0$$

$$(dS)_{H,p} > 0 \quad , \quad (dH)_{S,p} < 0$$

$$(dA)_{T,V} < 0$$

$$(dG)_{p,V} < 0$$

Κριτήρια Ισορροπίας

$$(dS)_{U,V} = 0 \quad \& \quad (d^2S)_{U,V} < 0, \quad (dU)_{S,V} = 0 \quad \& \quad (d^2U)_{S,V} > 0$$

$$(dS)_{H,p} = 0 \quad \& \quad (d^2S)_{H,p} < 0, \quad (dH)_{S,p} = 0 \quad \& \quad (d^2H)_{S,p} > 0$$

$$(dA)_{T,V} = 0 \quad \& \quad (d^2A)_{T,V} > 0$$

$$(dG)_{p,V} = 0 \quad \& \quad (d^2G)_{p,V} > 0$$

Θερμική ισορροπία - 1

Έστω δύο υποσυστήματα A και B που συνιστούν ένα **απομονωμένο σύστημα**. Το τοίχωμα που χωρίζει τα δύο υποσυστήματα είναι **διαθερμικό** και **σταθερό**.

Άρα οι όγκοι και οι αριθμοί των γραμμομορίων των συστατικών στα δύο συστήματα δε μπορούν να μεταβληθούν:

$$dV_A = dV_B = 0, \quad dn_A = dn_B = 0$$

Αφού το ολικό σύστημα (A+B) είναι απομονωμένο, με βάση τον Πρώτο Νόμο:

$$U_{\text{ολικό}} = \text{σταθερό} \Rightarrow dU_A = -dU_B$$

Υπό σταθερή εσωτερική ενέργεια και όγκο, οι αυθόρμητες μεταβολές θα οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας, και στην κατάσταση ισορροπίας η ολική εντροπία (του απομονωμένου συστήματος) θα είναι μέγιστη:

$$dS_{\text{ολικό}} = dS_A + dS_B = 0$$

Μπορεί να γραφεί ότι $S = S(U, V, n)$ και καθένα από τα δύο διαφορικά της εντροπίας μπορεί να αναπτυχθεί ως εξής:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{V, U} dn$$

Θερμική ισορροπία - 2

Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος όμως είναι μηδέν, διότι οι όγκοι και οι αριθμοί των γραμμομορίων είναι σταθεροί. Άρα:

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, n_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, n_B} dU_B = 0$$

και τελικά:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A = 0$$

Η τελευταία σχέση ισχύει για οποιοδήποτε dU_A και επομένως: $T_A = T_B$

Άσκηση

Ποιά θα είναι η «βασική θερμοδυναμική εξίσωση» για ένα ανοικτό σύστημα;

Λύση: Γενικά έχουμε:

$U = U(V, S, n_i)$ και μπορούμε να αναλύσουμε την dU σε συνεισφορές

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n_i, S} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, n_k, S} dn_i$$

και αντικαθιστώντας τις μερικές παραγώγους από τους ορισμούς:

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Βασική θερμοδυναμική εξίσωση με βάση την U για ανοικτό σύστημα

Όλες οι μεταβλητές αναφέρονται στο σύστημα

Άσκηση

Να αποδείξετε ότι η σχέση: $\delta q = TdS$

ισχύει αποκλειστικά για αντιστρεπτές διεργασίες. Θεωρείστε ότι το σύστημα είναι κλειστό.

Λύση: Έχουμε από τη βασική θερμοδυναμική εξίσωση για κλειστό σύστημα:

$$dU = TdS - pdV$$



Οι μεταβλητές αναφέρονται στο **σύστημα**

Ο Πρώτος Νόμος δίνει:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p_{\text{εξ}} dV$$

εξωτερική πίεση

Όμως για **αντιστρεπτές** διεργασίες: $p = p_{\text{εξ}}$

Οπότε αφαιρώντας κατά μέλη τις ανωτέρω σχέσεις προκύπτει:

$$\delta q = TdS \quad \text{για } \mathbf{αντιστρεπτές} \text{ διεργασίες}$$

Άσκηση

Ποιά θα είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας σε μια κυκλική διεργασία;

Λύση: Σε μια κυκλική διεργασία, η αρχική και η τελική κατάσταση είναι η ίδια και το ολοκλήρωμα του dU είναι κατά συνέπεια μηδέν.

$$\int_A^A dU = \oint dU = 0$$

Άσκηση

Ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση ισορροπίας στην ίδια τελική κατάσταση ισορροπίας με δύο διαφορετικές διεργασίες, μία αντιστρεπτή και μία μη αντιστρεπτή. Ποιό από τα επόμενα είναι σωστό, όπου το ΔS αναφέρεται στο σύστημα; *Υπόδειξη:* Θυμηθείτε ότι η εντροπία είναι *θερμοδυναμική* συνάρτηση.

1. $\Delta S_{\text{μη αντ}} = \Delta S_{\text{αντ}}$
2. $\Delta S_{\text{μη αντ}} > \Delta S_{\text{αντ}}$
3. $\Delta S_{\text{μη αντ}} < \Delta S_{\text{αντ}}$
4. Δεν είναι δυνατό να αποφασίσουμε
ποιο από τα (1), (2) και (3) είναι σωστό

Άσκηση

Για κάθε διεργασία ο Δεύτερος Νόμος απαιτεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος να είναι

- | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1. μη αρνητική | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2. μηδέν | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3. μη θετική | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4. θετική, αρνητική ή μηδέν,
αλλά δε λέει τι από τα τρία | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Υπόδειξη: Πριν βιαστείτε να απαντήσετε σκεφθείτε σε ποιο σύστημα αναφέρεται ο Δεύτερος Νόμος.

Άσκηση

Εξετάστε εάν καθεμιά από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή ή λάθος, δίνοντας και μία εξήγηση.

- | | σωστό | λάθος |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1. Ο Πρώτος Νόμος απαιτεί η εσωτερική ενέργεια κάθε συστήματος να διατηρείται μέσα σε αυτό. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2. Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3. Η θερμότητα δίνεται πάντα από το ολοκλήρωμα $\int TdS$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Λύση:

- | | | |
|---|--------------------------|-------------------------------------|
| 1. Ο Πρώτος Νόμος απαιτεί η εσωτερική ενέργεια κάθε συστήματος να διατηρείται μέσα σε αυτό. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 2. Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 3. Η θερμότητα δίνεται πάντα από το ολοκλήρωμα $\int TdS$ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.